臺灣產 Derris 根中 Rotenon 抽出法及其含量

王 增 悅

緒 論

Derris 屬植物原產於熱帶亞細亞，馬來半島爲其主要產地，廣義之南洋，亦有其自然分布。臺灣原產者，有苗栗藤或稱魚藤 Derrls chinens Benth (milletaiwania Hayata) [5]，然其產量不多，品質亦未見優良，故從來此根多由外地輸入，後日人鑑於其需量日增，乃由馬來輸入優良品種，栽培於臺灣各地，產量大增。成爲本省重要之農藥資源。

Derris 根中有效成分之研究，始於1809年之 Greschoff 氏，其後 Sillevolt 氏亦曾試驗，然分離出其純粹有效成分者，爲 1092 年日人永井一雄氏 [2] 。永井一雄氏自臺灣產之魚藤中製出 m.p163°C 之無色結晶，並命名爲Rotenon，其後經武居三吉 [15] 及 [4] 刈米達夫氏 [1] 等之研究，曾將其成分；化學構造決定，並發表其定量之方法。而 Laforge, Smith; [12] Alexander, Rohertson; [14] Cahu. Boam, [10] [16] [11] 等約於同時更將其化學性質；合成；比色定量法；容量定量法；以及其毒性 [7] [6] 皆相繼闡明。

至於 Derris 之應用，初僅用作農業藥劑，後進而用作羊毛及書籍之防蟲藥 [5]，家庭用之殺蟲劑，防止船底害蟲之塗料，近更擴展用爲人體內外用之醫藥焉 [9]

查 Derris 根中有效成分定量法之有機溶媒抽出時間，尙無一定，如武居氏法爲 8—10 小時，臺灣 Derris 集荷配給組合，對日本農藥株式會社交易之規定分析法爲 48 小時，而臺中山林會之抽出時間則爲24小時，至於其抽出法乃以試料裝入圓筒濾紙中，中間兩處塞入棉花，而在 Soxhlets 抽出器中以乙醚 (ether) 抽出。

本文擬就各地之產品，加以系統之檢討，以明瞭各地產品之品質，藉作栽培經營上之參考，此外以往 Rotenon 之定量方法中，對於抽出時間，多無一致明確之規定，但於分析多數品種，以作比較研究時，抽出時間則頗足注重，故本文對於分析技術上之抽出時間，與抽出物之關係，以及抽出方法，均亦加以實驗。

本研究初由本所農業化學系前日籍技士石丸謀開始，石丸氏返日本後，由作者續成之，研究進行中多承本所留用日籍技師大野成雄博士之指導特此謹致謝忱。

(I) Rotenon之抽出法

1 試驗材料之調製及試驗方法

將 Derris 根之風乾物 (約含水分8.0%)，先切斷，長約 1cm. 以粉碎機粉碎，使之通過8.0 mesh 篩孔，充分混合後，輕輕放入高6.0cm.徑2.5cm. 之圓筒濾紙中，其上下皆以脫脂綿栓塞封而使每筒重量約爲11gr. 然後將紙筒裝入抽出器中，沿筒壁徐徐注入乙醚。使滿三回轉 (約80c.c以上) 加熱循環抽出。以溫度之高低，調節循環回數，抽畢後，置抽出液於眞空乾燥器中，蒸去乙醚。乾燥後，求出其全重，以爲乙醚抽出物量。再加入 3倍重量之乙醚，以溶解抽出物中之樹脂，放置之使Rotenon重 行結晶，濾過後，以乙醚洗滌至結晶無黃褐色爲止，乾燥秤量爲結晶

之 Rotenon. (m.p.:160°以上)。

將濾液及洗液合併後，於眞空中蒸去乙醚，乾燥後所得者卽爲樹脂量。

2 實驗結果

本實驗以高雄縣屏東區產之 Derris 爲試料如前法作2,4,6,8,10,12,24，小時，等不同時間抽出，每時間內又用不同之循環回數（卽乙醚於 Soxhlet's 器中循環之速度）抽出，茲誌其結果如下（第一圖）

第一表 時間循環回數與抽出物量之關係

時間	循環回數	乙醚抽出物 %	結晶 Rotenon %	樹脂 %
2（小時）	10（回）*	15.863	5.184	10.679
	21	16.965	7.390	9.575
4	28	16.817	6.958	9.859
	35	17.387	7.904	9.485
6	38	16.753	7.518	9.235
	48	17.429	7.201	10.228
8	41	17.570	6.824	10.746
	47	17.774	7.045	10.729
10	54	18.345	7.029	11.316
	68	17.681	6.865	10.816
12	60	18.565	6.852	11.713
	90	17.586	6.886	10.700
24	—	18.325	6.759	11.566
	—	18.100	6.600	11.550

* 10回2小時之抽出液白色，

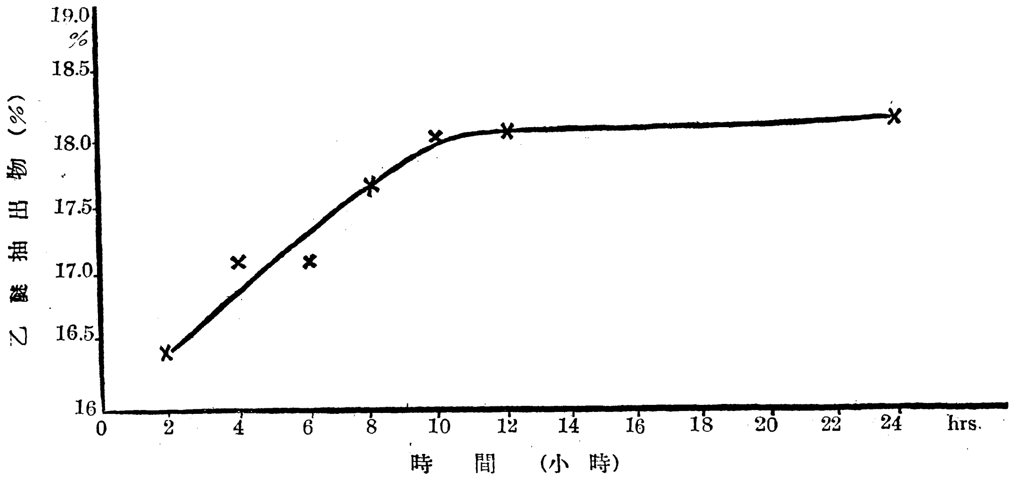
次就前一實驗中，已用過之樣品，同時間者合併爲一，追加抽出時間，使全抽出時爲24小時，以察上述多種時間抽出後，有效成分尙殘餘之情形，其結果如下，表中之最初抽出物量，乃前表中同時間內二值之平均。（第二圖）

第二表 總抽出時間24小時之抽出物量

最初抽出物量			追加抽出物量			總抽出物量		
最初抽出時間	乙醚抽出物	結晶 Rotenon	追加抽出時間	乙醚抽出物	結晶 Rotenon	總計抽出時間	乙醚抽出物	結晶 Rotenon
2(小時)	16.414%	6.287%	22(小時)	1.420%	0.520	24(小時)	17.834	6.807%
4	17.101	7.431	20	0.073	—	24	17.175	7.421
6	17.092	7.359	18	0.310	痕跡	24	17.401	7.319
8	17.672	6.934	16	0.032	—	24	17.704	6.934
10	18.013	6.947	14	0.012	—	24	18.025	9.947
12	18.075	6.869	12	痕跡	—	24	18.075	6.869
24	18.212	6.679	0.	—	—	24	18.212	6.679
24小時平均							17.789	6.996

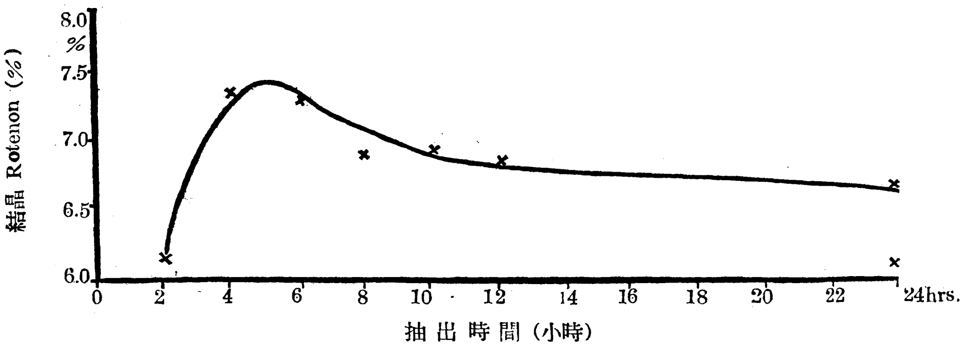
第一圖

抽出時間與乙醚抽出物之關係



第二圖

抽出時間與結晶 Rotenon 抽出量之關係



試料之塡裝，舊法、多於濾紙中，中間兩處，塞入棉花，以防其固結，然据著者之經驗，並無其慮，玆將塞棉法與不塞棉法之試驗結果誌下。

第三表　本實驗法與中間挿棉法之比較

方法	抽出時間	乙醚抽出物	結晶 Rotenon
中間兩處挿棉法	8（小時）	18.073%	6.994%
本法	8	17.749%	6.882%
中間兩處挿棉法	10	17.977%	6.933%
本法	10	17.822%	6.961%

据上述第一表；第二表及第二圖所示，結晶 Rotenon 因時間之增長而減少，作者疑抽出時間過長能使 Rotenon 分解，故秤一定量之結晶 Rotenon，於 Soxhlet's 器中以乙醚作不同時間之加熱處理，所得結果如下：

第四表　純粹結晶 Rotenon 以乙醚處理後所得結晶量

秤取量(gr)	處理時間	乙醚蒸發後殘留物	結晶 Rotenon	樹脂
0.7005	8 (小時)	0.7045 (gr)	0.6788 (gr)	0.0257 (gr)
0.8981	24	0.9115	0.8397	0.0718

此處秤取使用之結晶 Rotenon 爲於酒精中再結晶之物，其融點爲163°C，於抽出8小時呈微黃色，而於24小時之抽出液，亦呈同樣微黃色，所使用之溶劑爲 35°C 所餾出之純乙醚 (ether)，分離出結晶 Rotenon 之殘餘，已成不結晶之樹脂。

3 討　論

綜查以上試驗之結果，知 Derris 中之乙醚抽出物量，隨時間而增加，至10小時後，則漸趨一定（圖一）。至於結晶 Rotenon 之抽出量，以4小時爲達於最高，4小時以上，則抽出量逐漸減少(圖二)。於24小時抽出之實驗中，最初4小時抽出所餘殘渣中，只能再抽得樹脂，而不能得結晶 Rotenon (表二)，故可知自 Derris 中抽出結晶 Rotenon，其抽出時間，無需越過4小時，如超過4小時，則結晶 Rotenon，之抽出量反而減少，由實驗之結果，(第四表)知抽出時間過長，已抽出之結晶 Rotenon 即變化爲無定形之樹脂。

其次 Soxhlet's 抽出器中，乙醚回轉回數與結晶 Rotenon 之抽出，似亦饒有興趣之關係，如第一表2小時內回轉數10回，其抽出液，幾爲無色，此時所得之結晶 Rotenon 量爲5.184%而2小時內，回轉21次者則爲7.39%，此種差異一直到8小時，均能表示，回轉回數愈多者，其抽出能率愈佳，於此如不考慮時間，單以回數計算，則以50回以內者，結晶 Rotenon 獲量爲多。

試料之塡裝入筒，中間置綿二處，與本法無甚差異，由多次實驗中可知試料於圓筒濾紙中並無固結之現像，故中間揷棉徒增其煩而費棉花而已。

(II) 臺灣各產區之產品品質

臺灣 Derris 之產區甚廣，因限於時間，與樣品搜集之困難，先將已獲得部分之分析結果詳誌於下：

1. 實驗結果

分析法以武居氏法爲準，參照前叙 I 少加改良，樣品數爲由各縣，區，鄉，搜得之樣品數目，各樣品分析回數之平均和，再除以樣品數而得區，鄉，平均，各區，鄉平均之總和除以區鄉數而得縣平均。

臺灣各產區 Derris 中有效成分含量表

產地		樣品數	有效成分含量百分率			
			鄉區平均		縣平均	
縣	鄉區		乙醚抽出物(%)	結晶 Rotenon (%)	乙醚抽出物(%)	結晶 Rotenon (%)
	東港區臺丹鄉	6	18.36	7.11		
	東港區其他鄉	3	13.44	6.71		

高雄縣	潮州區萬巒鄉	7	17.51	5.92	17.958	6.77
	屏東區	7	17.17	6.83		
	岡山區	2	17.00	6.51		
	潮州區其他鄉	2	19.28	7.56		
花蓮縣	花蓮區研海鄉	6	16.31	5.94	16.686	6.24
	花蓮區其他鄉	1	16.70	6.33		
	鳳林區	10	17.05	6.45		
臺東縣	臺東區卑南鄉	6	17.52	6.94	17.140	6.62
	關山區	4	16.67	6.30		

2 討　論

由所得資料之全體而觀，可知臺灣產 Derris 平均結晶 Rotenon 含量爲6至7%，雖馬來半島產之優良品種，有至13%以上者，但新加坡島 (Singaporeisl.) 蘭地方之產品爲世界交易之標準，其含量爲5.0%然，而在 D. molaccensis 處之產品 Rotenon 含量鮮有超過 4%者[3]，故臺灣之土壤，氣候，對於 Derris 之栽培，尙稱適宜，且其品質亦在世界交易標準之上。

就各區觀察，似以東港區及臺東區品質最佳。

(III) 結　論

1, 用乙醚從 Derris 中抽取 Rotenon 時，其抽出時間以4—6時，循環可數以40次至50次爲適當。

2, 抽出時間過長時，可使結晶 Rotenon 量減少，此乃因結晶 Rotenon 甚不安定而變爲樹脂之故。

3, 抽出時試料於圓筒濾紙內，無固結之現象，中間無插入棉花之必要。

4, 臺灣產 Derris 有 Rotenon 平均含量6—7%，故品質尙屬優良。

Sumary

1. Theextraction method is a modification of Takai's. It can be completed with 4—6 hours with 40—50 cycles, but it is not necessary to separate the raw meterial with cotton wad layers as it is in the original peckiny according to Takais

2. The raw material does not clod and stick in the Soxhlet cylinder and filter-paper, after the extraction in completed.

3. The yield of crystalline rotenon reaches the maximum with 4 hours extraction but decreases when the duration of extraction was prolonged. The fact is due to the unstability and resinification of rotenon.

4. The quality of derris parts of Taiwan collected from Sarious as shown by the analytical result fits the international standard, wtth the crystalline rotenone content ranging from 6—7%.

5. Among the samples analyzed, those Collected from Tongkon aud Taitong are the best.

參 考 文 獻

(1) 刈米達光：藥理學雜誌 43：739 (1923)

(2) 永井一雄：東京化學會誌 23：744 (1902)

(3) 村川重郎：農藥之化學與應用 第三版 (1942)

(4) 武居三吉：農藥與園藝 10．No.5, 1159 (1935)

武居三吉：理研彙報 12 239, 527, (1933)

武居三吉：Derris 根有效成分之定量III化研講 12 91—100 (1941)

(5) 武居三吉；防蟲化學 4 1—3 (1940)

(6) 能 勢：日本醫雜 10：1287 (1939)

(7) 羅福嶽：藥物 23 63—80 (1936)

(8) Ambrose, Dnthoug M. and Naag, B. Narveg : Ind Eng, chem, 30 592—595(1938). Ind. Eng. chem. 28 815—821(1936)

(9) Book, Carl, Apoth ztg,Deut, Aporheke 2 585—589(1934)

(10) Cahu, R. S. and, Boam, J. J. : Chem, and. Ind, 21—22(1937)

(11) Jones, Noward, A, : Ind, Eng, chem, Anal, Ed,10 684—685(1938)

(12) Laforge, F. B. and, Smith, L. E.: Rotenone XXII J. Am. chem. Soc. 54 : 2996—3000(1932)

(13) Otani, Ichiro. : Kokuminesisei 13 : 1387—1405(1936)

(14) Robertson Alexander:J. chem. Soc, 1380—1388(1932)

(15) Takai Sankichi, Butenandt, kalignone ; Bor, 61B 1003—1007(1928)

(16) Worsley, R, K, Le, G, : J. Soc. chem. Ind. 55 349—357(1936)

第二卷 第三期 要目預告

臺灣稻作改良及其相關因素……………………………………廖 進 三
單寧資源探索與培養之重要性…………………………………鄭 謀 平
臺灣之氣候與肥料吸濕性關係之研究…………………………張守敬 步焱昇
水稻病害之發生與耕種法之影響………………………………德 承 芳 雄
臺灣蟲膠之精製與分析…………………………………………鄧 慧 卿
康伯 (Comber) 氏土壤酸度測定法之檢討………………………鄭 得 安

第二卷 第四期 要目預告

甘藷改良在臺灣……………………………………………………楊 致 福
臺灣產錫蘭橄欖種子油之研究……………………………………高 儀 卿
稻熱病菌及黃麻炭疽病菌培養濾液處理對病害發生之影響………隈 元 吉 照
水稻開花習性之研究………………………………………………王 啓 柱